

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE DAS EMISSÕES DE GASES DE COMBUSTÃO ORIUNDOS DA QUEIMA DE GÁS NATURAL E LENHA

AUTORES:

ANA PAULA DA S. FARIA; ANTÔNIO AUGUSTO ULSON DE SOUZA; SELENE M. A. GUELLI ULSON DE SOUZA

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

ANÁLISE DAS EMISSÕES DE GASES DE COMBUSTÃO ORIUNDOS DO GÁS NATURAL E DA LENHA

Abstract

The burning of fossil fuels and biomass in industrial equipment plays a significant role in greenhouse gases emissions to the atmosphere. Thus, the development of some segments in industry is associated with the increase of air pollution. Many compounds of this type of process cause serious risks to human health and environment. An extensively studied group of compounds, which has genotoxic, mutagenic and carcinogenic activities, generated from the incomplete combustion of fuels, is composed by the polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs). An alternative form for reduction of these pollutants is the use of cleaner fuels. In this work, it was determined the specific composition of four HPAs (fluorene, phenanthrene, benzo(a)anthracene and chrysene), present in the flue gas from two industrial furnaces, one using natural gas as fuel, and another using firewood (biomass). By the results obtained in this work, it was clear that the natural gas represents fewer risks to health and the environment than firewood.

Introdução

A queima de combustíveis para a obtenção de energia tornou-se primordial nos meios de produção desde a Revolução Industrial, século XVIII. Este padrão energético culminou em um aumento gradativo das emissões de gases tóxicos à atmosfera, dentre eles os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). A região sul de Santa Catarina é conhecida como um dos principais pólos de produção cerâmica do país, fabricando desde telhas, até produtos de alto valor agregado como alguns tipos de revestimentos cerâmicos. A principal etapa de geração destes produtos é o cozimento da cerâmica nos fornos. Portanto, este setor apresenta um gasto significativo de energia, inviabilizando o uso da energia elétrica (Kawagutti, 2004). Embora algumas indústrias desta região já façam uso do gás natural como meio de obtenção de energia, a lenha ainda é uma de suas principais fontes. A grande demanda de lenha para a indústria vem de encontro com as políticas de reflorestamento, além de contribuir para o aumento dos níveis de dióxido de carbono e monóxido de carbono na atmosfera. Este cenário torna-se bastante propício para a inserção de novos combustíveis, menos poluentes, como é o caso do gás natural. Este se apresenta tecnicamente viável para o setor, contribuindo para a redução do uso da lenha e das emissões de poluentes. Diferentemente dos óleos, é considerado isento de enxofre; por estar no estado gasoso torna-se mais fácil seu controle de queima, além de possuir uma baixa produção de particulados. É possível controlar a sua queima até altos níveis de temperatura, possibilitando a fabricação de produtos mais nobres e de maior valor agregado (Dos Santos, 2001).

De acordo com Lopes e Andrade (1996), os HPAs são formados em processos de combustão incompleta, a altas temperaturas, sendo emitidos essencialmente por todos os tipos de combustão. Tais compostos são formados por núcleos condensados de anéis aromáticos, conforme mostrado na Figura 1. Pode se apresentar tanto na fase gasosa como na fase sólida, depositados no material particulado, ou mesmo em ambas as fases (Cavalcante, 2007). Os HPAs de menores pesos moleculares possuem uma pressão de vapor maior e, então, são predominantemente encontrados na fase gasosa. Já os com maiores pesos moleculares, tendem a possuir menores pressões de vapor e desta forma são predominantemente encontrados nos materiais particulados. Os compostos aderidos à fase particulada

podem estar ou não em equilíbrio com sua fase gasosa devido ao tipo de ligação com o sítio da matriz sólida.

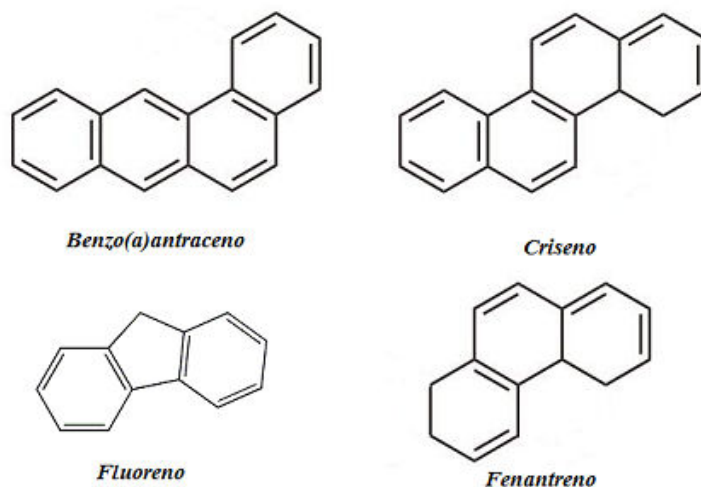


Figura 1. Quatro HPAs típicos.

A US-EPA classifica dezesseis compostos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, chamados de HPAs prioritários, através do CWA (*Clean Water Act*). A maior preocupação com estes compostos é seu efeito mutagênico e carcinogênico (Netto *et al.*, 2000). Dentre os mais voláteis, com maior probabilidade de serem encontrados na fase gasosa, há o fluoreno, fenantreno, benzo(a)antraceno e criseno, os quais apresentam maior efeito carcinogênico e mutagênico, entre os mais leves.

O principal objetivo deste estudo é investigar a presença dos quatro HPAs supracitados nos gases de combustão oriundos da queima de gás natural e lenha de dois fornos industriais de uma indústria cerâmica na região sul de Santa Catarina. Esta informação é importante na avaliação do impacto tanto da qualidade do ar, quanto da saúde humana para toda a região, assim como para a avaliação do combustível mais adequado, em termos ambientais.

Metodologia

Os gases de combustão foram coletados na base de duas chaminés de uma indústria oleira na região sul de Santa Catarina, um com queima de gás natural e outro com queima de lenha. Os gases foram impregnados em uma resina polimérica, XAD-2, então foi feito um processo de extração dos analitos desta resina, seguido de um processo de *clean-up*, para purificar a amostra.

a) Sistema de amostragem dos gases de combustão

Aqui foram utilizados como base os métodos apresentados por Li *et al.* (1999) e o método da US-EPA, TO-13A, o qual indica o uso da resina polimérica XAD-2 para a amostragem de HPAs. Os gases foram amostrados na base da chaminé dos fornos, recolhidos em cartuchos contendo a resina adsorvente XAD-2, conforme o método TO-13A da US-EPA, onde os HPAs ficaram adsorvidos.

Para auxiliar na amostragem, uma mangueira foi conectada à chaminé e aos cartuchos. Na outra extremidade foi colocada uma bomba a vácuo a fim de succionar os gases da chaminé, e forçá-los a passar pela resina. Entre a bomba e os cartuchos foi colocado um rotâmetro para medir a vazão e um termopar, permitindo calcular o volume de gás amostrado.

b) Extração / *Clean-up*

Após a coleta, foi realizado um procedimento de extração para que todos os analitos adsorvidos na resina fossem desorvidos. Deste modo, foi realizado um procedimento de extração por *ultrassom*, conforme descrito por Cavalcante *et al.* (2008).

A resina foi extraída por *ultrassom* com uma solução de 40 mL (1:1) de diclorometano/hexano, por quatro vezes durante vinte minutos cada uma das vezes. Após as quatro etapas, o extrato foi reconcentrado para, aproximadamente, 5 mL, em um rota evaporador, inicialmente a 60°, para evaporar o diclorometano, e então a temperatura foi aumentada para 85°C, para evaporar o restante do solvente, hexano. O extrato foi reconcentrado com purga de nitrogênio para 2 mL.

Seguido da extração, foi executado o *clean-up* do extrato, visando separar os HPAs retidos na resina de qualquer impureza que tenha passado pelo processo, como hidrocarbonetos alifáticos. Existem vários procedimentos de *clean-up*, porém a cromatografia de adsorção é o mais utilizado na análise de HPA (Cavalcante *et al.*, 2008). Nesta etapa foi utilizada uma coluna de 1 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento com lã de vidro na base. Uma suspensão com 11,6 g de sílica gel ativada a 200°C por 24 horas e diclorometano foi adicionada sobre a lã de vidro, seguida de 2 g de sulfato de sódio anidro e 5 g de cobre em pó, sendo o primeiro, para reter umidade e o segundo, para reter possíveis compostos sulfurados.

A coluna foi pré-eluída com 40 mL de hexano, sendo então adicionados os 2 mL de extrato. Após foram adicionados 55 mL de hexano para retirar os compostos alifáticos e, por último, foram adicionados 70 mL de uma solução (1:1) de diclorometano e hexano, para a retirada dos aromáticos. Esta última fração foi reconcentrada para 1 mL, inicialmente em um rota evaporador até 5 mL.

Foi utilizado um *surrogate* para mensurar a recuperação do processo. Para tanto, foi utilizada como *surrogate* uma mistura, da marca Accustandard, de 5 padrões de HPAs deuterados, sendo eles: naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno d-10, criseno d-12 e perileno d-12.

c) Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massas

A identificação e quantificação foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS), modelo Saturn 2100, equipado com uma coluna DB-5 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro, 0,25 µm de espessura de filme), da marca VARIAN. A programação de temperatura teve início em 80°C, aumentando em uma taxa de 6°C/min até 180°C; foi mantida nesta temperatura por 2 minutos, em seguida aumentando para 280°C com uma taxa de 5°C/min; foi mantida nesta por 5 minutos e, finalmente, com uma taxa de crescimento de 6°C/min, até 300°C e mantida nesta por 10 minutos, totalizando uma corrida de aproximadamente 63 minutos. Foram injetados 2 µL de amostra no modo *splitless*, utilizando nitrogênio como gás de arraste. Os

compostos foram quantificados com o auxílio de curvas de calibração construídas a partir de injeções de diferentes concentrações de padrão interno. O limite de quantificação foi de 75 µg/L.

As concentrações encontradas a partir das análises no GC/MS são as concentrações do extrato obtidos a partir do procedimento de *clean-up*. Desta forma, esta concentração foi corrigida para o gás analisado, pois a concentração do extrato é a massa total do analito contida em 1 mL de extrato, devendo ser corrigida para o volume de gás.

Resultados e Discussão

Para a análise dos gases provenientes da queima do gás natural, os picos encontrados no cromatograma ficaram abaixo do limite de quantificação, no entanto era possível identificá-los. Desta forma, como foi observado durante os testes de quantificação e identificação com os padrões que o limite de quantificação era de 75 µg/L e abaixo de 50 µg/L não era mais possível identificar os picos, conclui-se que a concentração do extrato injetado esteja entre estes valores. A análise dos gases provenientes da lenha apresentou uma recuperação de 82%. Nestes não foi identificada a presença de fluoreno, no entanto foram encontrados os outros três HPAs em uma concentração bastante elevada. A Tabela 1 apresenta as concentrações no extrato de cada um dos quatro HPAs para os gases de combustão provenientes da lenha em cada uma das amostras realizadas.

Tabela 1. Concentração do extrato de cada amostra retirada do forno à lenha.

HPA	$C_{extrato-1} \text{ (}\mu\text{g/L)}$	$C_{extrato-2} \text{ (}\mu\text{g/L)}$
Fluoreno	NI*	NI*
Fenantreno	204,5	28,0
Benzo(a)antraceno	1.421,3	1.363,75
Criseno	3.042,06	3.207,96

NI*: Composto não identificado

Analisando-se a Tabela 1, observa-se que há uma diferença entre as concentrações do fluoreno e criseno entre a primeira amostra realizada e a segunda. Tal comportamento é explicado pelo fato de que, nos fornos a lenha, o combustível é abastecido a cada duas horas, diferentemente dos fornos a gás natural, onde os bicos injetores fornecem combustível de forma contínua. Quando foi realizada a primeira análise, fazia aproximadamente 45 minutos que o forno havia sido abastecido com lenha. A segunda análise foi realizada cerca de 35 minutos após a primeira, já no fim da batelada de lenha colocada. Portanto, a primeira amostra foi retirada na metade do ciclo de queima, enquanto a segunda, no fim do ciclo, justificando a diferença entre as concentrações do fenantreno no início e no final da queima. Enquanto a concentração do fenantreno diminuiu, a concentração do criseno aumentou, podendo-se dizer que nas condições finais de queima a produção de criseno é favorecida, colocando a lenha cada vez mais em desvantagem em relação ao gás natural, pois o criseno é um composto altamente carcinogênico, segundo Netto *et al.* (2000). Este comportamento pode ser atribuído à temperatura do forno que mudou durante o processo, devido à redução do combustível alimentado, tornando a queima mais incompleta, e segundo Massone (2004) *apud* Simoneit (1985), a temperatura de queima influencia na produção de compostos mais pesados. A concentração final do gás para os dois combustíveis está apresentada na Tabela 2.

Comparando-se os resultados obtidos para os dois combustíveis, através da Tabela 2, observou-se que a produção de HPAs a partir da queima da lenha é superior a do gás natural, corroborando com os resultados de Massone (2004) *apud* Simoneit (1985) e Lopes *et al.* (1996).

Portanto, o gás natural apresenta-se como um combustível mais limpo, gerando menos prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente que a lenha.

Tabela 2. Concentração final do gás para os dois combustíveis.

HPA	$C_{\text{gás-GN}} (ng/L)$	$C_{\text{gás-Lenha}} (ng/L)$
Fluoreno	I/NQ*	NI**
Fenantreno	I/NQ*	1,27
Benzo(a)antraceno	I/NQ*	15,3
Criseno	I/NQ*	34,3

I/NQ*: Identificável, porém abaixo do limite de quantificação; NI**: Não identificado.

Conclusões

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que o gás natural produz compostos mais leves e em uma concentração menor, enquanto a lenha, por se tratar de um combustível mais pesado, tem como produtos de sua combustão poliaromáticos de maior peso molecular. Outro fator importante observado foi a influência das condições de operação dos fornos. Os fornos operando com gás natural possuem uma maior estabilidade de operação, o que não gera oscilações nas concentrações de seus produtos de queima. Por outro lado, os fornos à lenha, por serem abastecidos com combustível de forma intermitente e não contínua, estão constantemente variando suas condições de combustão e, conseqüentemente, seus produtos de queima, podendo gerar compostos extremamente tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente.

Agradecimentos

Agradecimentos especiais ao IBP, órgão financiador deste projeto, ao PRH 009/MECPETRO/ANP, assim como ao laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, da Universidade Federal de Santa Catarina, onde foram realizados todos os ensaios e experimentos viabilizando a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- CAVALCANTE, Rivelino M.; DE LIMA, Daniele M., CORREIA, Leandro M.; NASCIMENTO, Ronaldo F.; SILVEIRA, Edilberto R.; FREIRE, George S.S.; Viana, Rommel B.. Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos(HPA) em sedimentos da costa do Ceará. Química Nova. Vol. 31, 6, pp. 1371 – 1377, 2008.
- CAVALCANTE, Rivelino Martins. 2007. Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza. 2007. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- DOS SANTOS, Gabriel Mann. 2001. Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

KAWAGUTI, Wagner Mitio. 2004. Estudo do comportamento térmico de fornos intermitentes tipo "paulistinha" utilizados na indústria de cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LI, Chun-Teh; MI, Hsiao-Hsuan; LEE, Wen-Jhy; YOU, Wen-Chun; WANG, Ya-Fen. PAH emission from the industrial boilers. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. A69, pp. 1 – 11, 1999.

LOPES, Wilson A. e DE ANDRADE, Jailson B.. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*. Vol. 19, 5, pp. 497 – 516, 1996.

NETTO, Annibal D. Pereira; MOREIRA, Josino C.; DIAS, Ana Elisa X. O.; ARBILLA, Graciela; FERREIRA, Luiz Felipe V.; OLIVEIRA, Anabela S.; BAREK, Jiri. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): Uma revisão metodológica. *Química Nova*. Vol. 23, 6, pp. 765 – 773, 2000.

SIMONEIT, B. R. T. Application of molecular analysis to vehicular exhaust for source reconciliations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol. 22, pp. 203 – 233, 1985.

US-EPA. U. S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/>.

US-EPA, U.S. Environmental Protection Agency. Compendium method TO 13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/Mass Spectrometry (CG/MS). Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>>